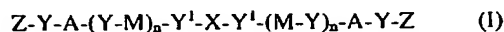


98-087839/09 E13 L03 (E24) BADI 96.07.17  
 BASF AG \*DE 19628700-A1  
 96.07.17 96DE-1028700 (98.01.22) CO 9/10, 309/30, 405/10,  
 407/10, 417/10, 493/04, C09B 67/20, C09K 19/34, 19/58  
 Liquid crystalline sugar derivatives chiral dopant - have specified  
 di- or tetrahydro-pyrano-dioxan or pyran group linked to  
 (hetero)aliphatic or (hetero)aromatic ring system  
 C98-029804  
 Addnl. Data: SIEMENSMEYER K, TAJBAKSH A R, BRUCE D W,  
 WIECZOREK E, VILL V, SCHIMMEL U

New liquid crystalline sugar derivatives, are di- and tetrahydro-  
 pyrano[3,2-d]-m-dioxan and -pyran compounds of formula (I):

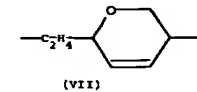
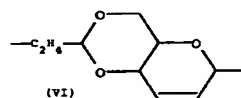
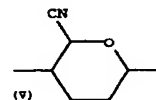
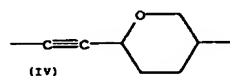
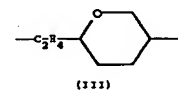
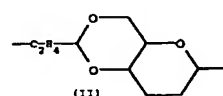


where A = spacers;

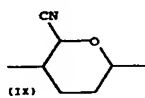
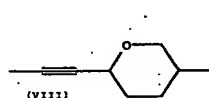
n = 1, 2 or 3;

X = a group of formula (II-IX);

E(6-A3, 7-A2J, 7-A3C) L(2-D1D1, 3-D1D3)



DE 19628700-A+



Y<sup>1</sup> = oxo (O), oxycarbonyl (OCO), oxycarbonyloxy (OCOO) or a  
 direct bond;

Y = O, thio (S), carbonyl (CO), carbonyloxy (COO), OCO, OCOO,  
 carbonylamino (CONR), aminocarbonyl (NRCO) or a direct bond;

R = hydrogen (H) or 1-4 carbon (C) alkyl;

M = a (hetero)aliphatic or (hetero)aromatic ring system, optionally  
 substituted by chlorine (Cl), bromine (Br), fluorine (F), iodine (I),  
 cyano (CN) or methyl (Me); and  
 Z = H or a polymerisable group.

#### MORE SPECIFICALLY

A = (II), (III), (VI) or (VII) group;

n = 1 or 2;

M = a mono- or poly-cyclic aliphatic or aromatic ring system;

Z = H, vinyl, methylvinyl, chlorovinyl, isocyanate (NCO), cyanate  
 (OCN) or epoxyethyl; and

Y = a direct bond, O, COO, OCO or OCOO.

#### USE

(I) are used as chiral dopants for electro-optical displays or for  
 nematic or cholesteric liquid crystals for producing coloured reflecting  
 films or for the production of liquid crystalline cholesteric pigments  
 (all claimed).

#### EXAMPLE

250 mg (0.63 mmole) 4-trimethylsilylethynylphenyl 4'-  
 hexoxyphenylate and 10 drops tin tetrachloride were added to a  
 solution of 120 mg (0.6 mmole) 3,4-di-O-acetyl-D-xylal in 5 ml  
 absolute dichloromethane at -45 °C.

After 5 minutes, the mixture was worked up and the product was  
 purified by column chromatography, giving 260 mg (93%) 2-(4'''-  
 hexoxyphenyl carboxyphenyl ethynyl)-5-acetoxy-5,6-dihydro-2H-  
 pyran, having the phase transition temperatures from crystalline (K) to  
 smectic (Sa) 104.2, and from smectic to isotropic (I) at 89.5. (JH)  
 (11pp0016DwgNo.0/0)

DE 19628700-A

BEST AVAILABLE COPY

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 196 28 700 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 28 700.8  
㉑ Anmeldetag: 17. 7. 96  
㉒ Offenlegungstag: 22. 1. 98

⑤1 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
C 07 D 309/10

C 07 D 309/30  
C 07 D 405/10  
C 07 D 417/10  
C 07 D 407/10  
C 07 D 493/04  
C 09 K 19/34  
C 09 K 19/58  
C 09 B 67/20  
// C 07 D 309/08,  
309/06, 309/22

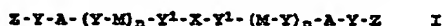
DE 196 28 700 A 1

㉑ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

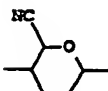
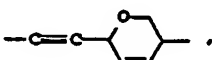
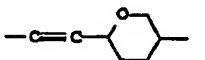
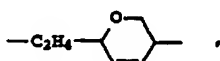
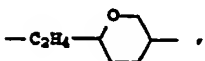
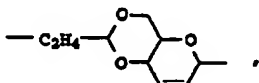
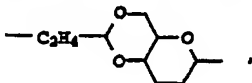
㉒ Erfinder:  
Siemensmeyer, Karl, Dr., 67227 Frankenthal, DE;  
Tajbakhsh, Ali Reza, Dr., Sheffield, GB; Bruce,  
Duncan Watson, Prof., Dr., Exeter, GB; Wieczorek,  
Euzebius, 22119 Hamburg, DE; Vill, Volkmar, Dr.,  
20255 Hamburg, DE; Schimmel, Ulrike, Dr., 20539  
Hamburg, DE

⑤4 Flüssigkristalline Zuckerderivate

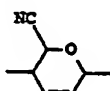
⑤7 Die Erfindung betrifft Verbindungen der allgemeinen  
Formel



in der die Reste  
A unabhängig voneinander Spacer,  
n 1, 2 oder 3,  
X ein Rest der Formel



oder



, die Reste

Y<sup>1</sup> unabhängig voneinander O, OCO, OCOO oder eine  
direkte Bindung, die Reste  
Y unabhängig voneinander O, S, CO, COO, OCO, OCOO,

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 11. 97 702 064/178

8/30

DE 196 28 700 A 1

## Beschreibung

Chirale, smektisch flüssigkristalline Materialien, die beim Abkühlen aus der flüssigkristallinen Phase glasartig unter Ausbildung einer Schichtstruktur erstarren, werden bekanntermaßen auf elektrooptischem Gebiet für viele Zwecke eingesetzt. Zu nennen sind hier beispielsweise optische Speichersysteme (DE-A-38 27 603 und DE-A-39 17 196), die Elektrophotografie (DE-A-39 30 667), flüssigkristalline Anzeigeelemente wie Displays (Mol. Cryst. Liq. Cryst., 114, 151 (1990)) sowie bei gleichzeitig vorliegendem ferroelektrischem Verhalten elektrische Speichersysteme (Ferroelectrics, 104, 241 (1990)).

In der Schichtstruktur ferroelektrischer  $S_c^*$ -Phasen sind die Moleküllängsachsen innerhalb der einzelnen Schicht gegenüber der Schichtnormalen  $z$  geneigt. Die Richtung dieser Neigung wird durch den Direktor  $n$  angegeben, der Winkel zwischen  $z$  und  $n$  ist der sogenannte Tiltwinkel  $\Theta$ .  $S_c^*$ -Phasen weisen zwei stabile Zustände mit unterschiedlicher Richtung von  $n$  auf, zwischen denen durch Anlegen eines elektrischen Feldes geschaltet werden kann (elektrooptischer Effekt).

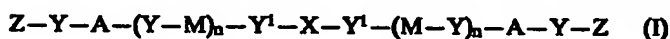
$S_c^*$ -Phasen treten bei niedermolekularen, flüssigkristallinen Materialien, bei Oligomesogenen und bei polymer ferroelektrischen Materialien auf, wobei die wesentlichen Eigenschaften der  $S_c^*$ -Phasen übereinstimmen.

Die bislang hergestellten flüssigkristallinen Materialien weisen jedoch Nachteile auf, zum Beispiel geringe spontane Polarisation, geringe Phasenbreite, kein stabiles, getiltet smektisches Glas bei Raumtemperatur oder zu langsames Schalten.

Das Auftreten der flüssigkristallinen  $S_c^*$ -Phase wird durch alle Gruppen des Moleküls in erheblichem Ausmaß beeinflusst, so daß kleinste Änderungen der molekularen Struktur  $S_c^*$ -Phasen induzieren oder auch zum Verschwinden bringen können.

Speziell die chirale Gruppe ist durch ihre Struktur und spezielle Funktion für das Zustandekommen einer spontanen Polarisation von entscheidender Bedeutung.

Die Erfindung betrifft nun Verbindungen der allgemeinen Formel I

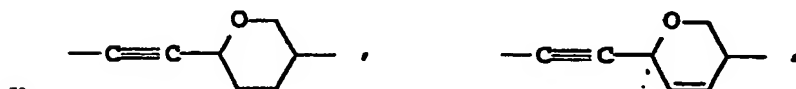
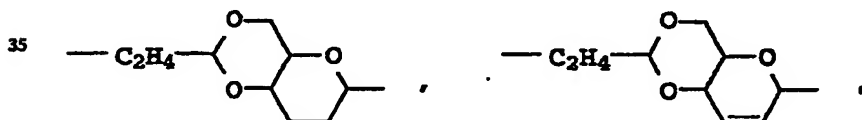


in der die Reste

A unabhängig voneinander Spacer,

n 1, 2 oder 3,

X ein Rest der Formel



die Reste

$Y^1$  unabhängig voneinander O, OCO, OCOO oder eine direkte Bindung, die Reste

Y unabhängig voneinander O, S, CO, COO, OCO, OCOO, CONR, NRCO oder eine direkte Bindung

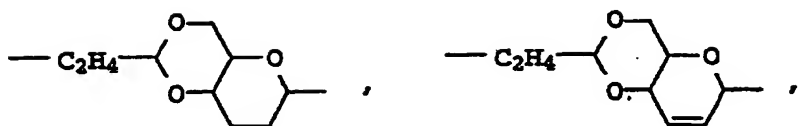
R Wasserstoff oder  $C_1$ — $C_4$ -Alkyl, die Reste

M unabhängig voneinander ein gegebenenfalls durch Chlor, Brom,

Fluor, Iod, Cyan oder Methyl substituiertes, aliphatisches, aromatisches, heteroaliphatisches oder heteroaromatisches Ringsystem und die Reste

Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine polymerisierbare Gruppe sind.

Von besonderer Bedeutung sind Verbindungen mit:



5

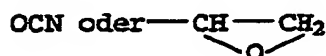


10

n 1 oder 2

M unabhängig voneinander ein aliphatisches oder aromatisches ein- oder mehrkerniges Ringsystem,  
Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Vinyl, Methylvinyl, Chlorvinyl, NCO,

15



20

und

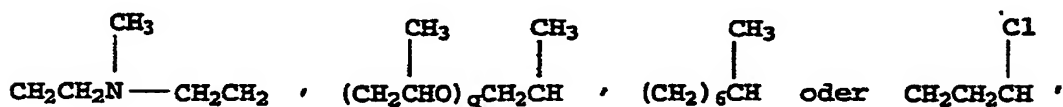
Y einer direkten Bindung, O, COO, OCO oder OCOO.

Als Spacer A können alle für diesen Zweck bekannten Gruppen verwendet werden; üblicherweise sind die Spacer über Carbonat-, Ester- oder Ethergruppen oder eine direkte Bindung mit M oder Z verknüpft, d. h. die Reste Y entsprechen vorzugsweise einer direkten Bindung, O, COO, OCO oder OCOO. Die Spacer enthalten in der Regel 2 bis 30, vorzugsweise 2 bis 12 C-Atome und können in der Kette z. B. durch O, S, NH oder NCM<sub>3</sub> unterbrochen sein. Als Substituenten für die Spacerkette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

25

Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

30



35

wobei

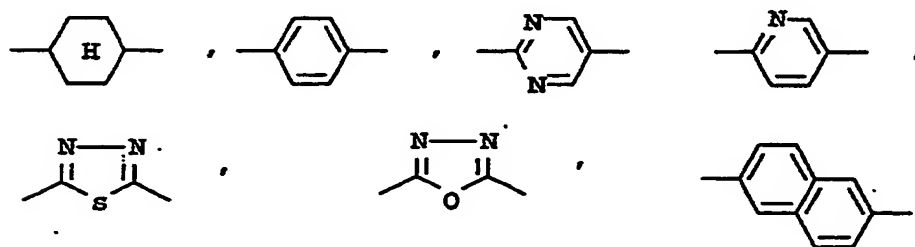
q 1 bis 3 und

p 1 bis 12 sind.

40

Die Reste M sind in der Regel nicht aromatisch oder aromatisch carbocyclische oder heterocyclische, gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme, die z. B. folgenden Grundstrukturen entsprechen:

45

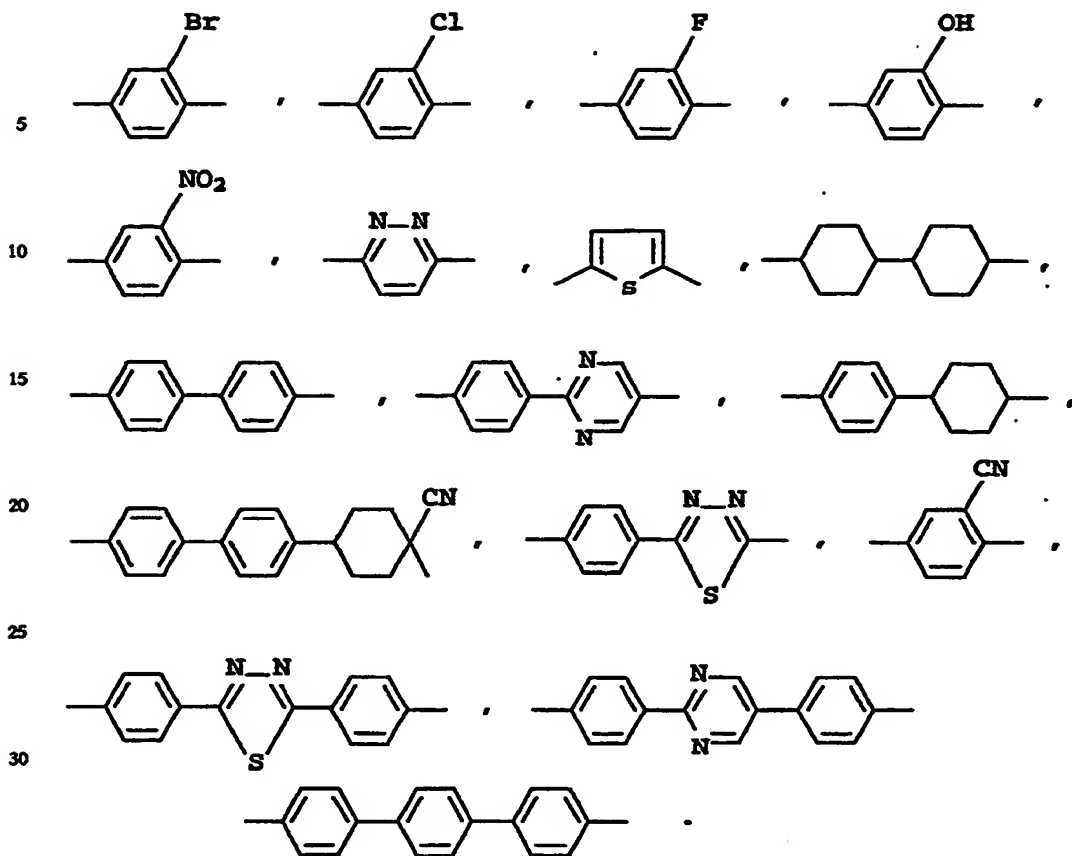


50

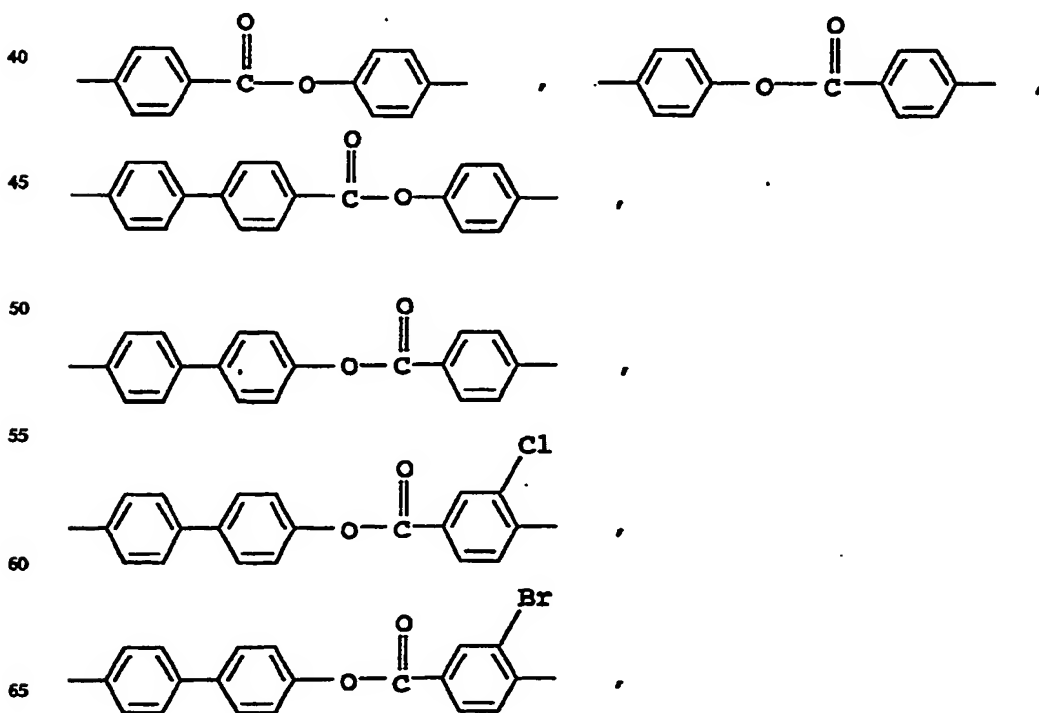
55

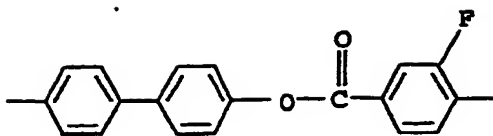
60

65

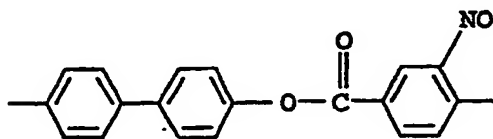


Besonders bevorzugt sind als Gruppen (M-Y)<sub>n</sub> z.B:





5



10

Die erfindungsgemäßen Einheiten  $Z-Y-A-(Y-M)_n-$ , in denen Z, Y, A und M die oben angegebene Bedeutung haben, sind durch allgemein bekannte Syntheseverfahren, wie sie beispielsweise in der DE-A 39 17 196 beschrieben sind, zugänglich.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich insbesondere zur Verwendung in elektro-optischen Anzeigeelementen, als chiraler Dotierstoff für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten oder zur Herstellung von flüssigkristallin cholesterisch geordneten Pigmenten.

20

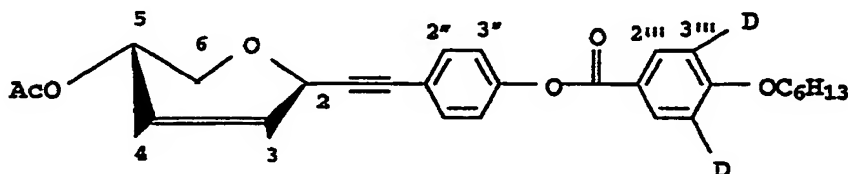
## Beispiel 1

## 2-(4'''-Hexoxyphenylcarboxyphenylethin)-5-acetoxy-5,6-dihydro-2H-pyran

25

Zu einer Lösung von 120 mg (0,6 mmol) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal in 5 ml absolutem Dichlormethan werden 250 mg (0,63 mmol) 4'-Hexoxyphenylsäure-4-trimethylsilylethynylphenolester und zehn Tropfen Zinntetrachlorid bei  $-45^{\circ}\text{C}$  gegeben. Nach fünf Minuten wird mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser ausgeschüttelt, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Petrolether/Ethylacetat = 3/1 abgetrennt.

30



35

Ausbeute: 260 mg (93%)

40

Phasen und Umwandlungstemperaturen: K 104,2 S<sub>A</sub> 89,5 I

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,05 (s, 2H, H-2'', H-6''), 7,44 (d, 2H, H-2'', H-6''), 7,12 (d, 2H, H-3'', H-5''), 6,07 (dd, 1H, H-3), 5,94 (mc, 1H, H-4), 5,11 (dd, 1H, H-2), 5,01 (m, 1H, H-5), 4,20 (dd, 1H, H-6a), 3,98 (t, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3,87 (dd, 1H, H-6e), 2,02 (s, 3H, OAc), 1,76 (mc, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 1,53–1,25 (m, 6H, 3 $\text{CH}_2$ ), 0,85 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ )

45

$J_{23} = 3,6$ ,  $J_{24} = 2,0$ ,  $J_{34} = 10,2$ ,  $J_{4,5} = 5,6$ ,  $J_{5,6e} = 1,0$ ,  $J_{5,6a} = 3,1$ ,  $J_{6a,6e} = 12,2$  Hz.

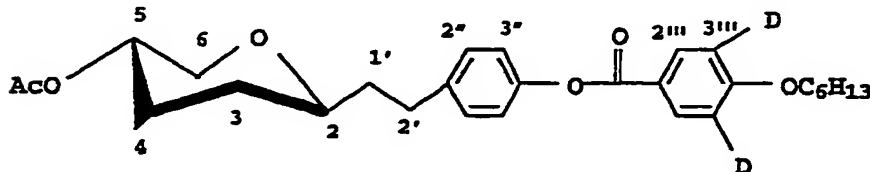
## Beispiel 2

50

## 2-(4'''-Hexoxyphenylcarboxyphenylethin)-5-acetoxytetrahydropyran

250 mg (0,53 mmol) der Verbindung aus Beispiel 1 werden in 5 ml Methanol und 5 ml Ethylacetat gelöst und bei Raumtemperatur über Palladium/Kohle (10%) hydriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Petrolether/Ethylacetat = 6/1 abgetrennt.

55



60

Ausbeute: 150 mg (59%)

65

Phasen und Umwandlungstemperaturen: K 85,2 Ch 121,5 I

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8,09 (s, 2H, H-2'', H-6''), 7,20 (d, 2H, H-2'', H-6''), 7,08 (d, 2H, H-3'', H-5''), 4,77

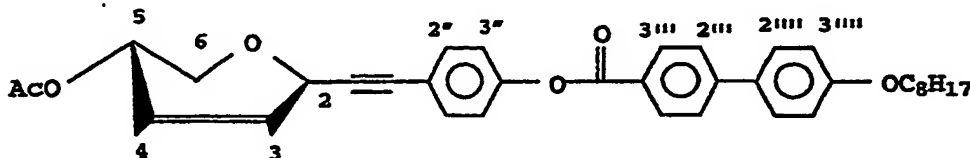
(mc, 1H, H-5), 4,07–4,01 (m, 3H, H-6e, OCH<sub>2</sub>), 3,23 (m, 1H, H-2), 3,20 (dd~t, 1H, H-6a), 2,78 (ddd, 1H, H-2a'-Ethan), 2,68 (m, 1H, H-2b'-Ethan), 2,15 (m, 1H, H-3eq), 2,02 (s, 3H, OAc), 1,83 (t, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,79–1,30 (m, 11H, H-3ax, H-4ax, H-4eq, H-1a', H-1b', 3CH<sub>2</sub>), 0,92 (t, 3H, CH<sub>3</sub>).

5  $J_{5,6e} = 4,6$ ,  $J_{5,6a} = 10,2$ ,  $J_{6a,6e} = 10,7$ ,  $J_{2a',2b'} = 14,7$ ,  $J_{1a',2a'} = 5,6$ ,  $J_{1b,2a'} = 9,7$  Hz.

## Beispiel 3

## 2-(4''''-Octoxybiphenylcarboxyphenylether)-5-acetoxy-5,6-dihydro-2H-pyran

10 Zu einer Lösung von 0,14 mg (0,71 mmol) 3,4-Di-O-acetyl-D-xylal in 4 ml absolutem 1,2-Dichlorethan werden 0,35 g (0,71 mmol) 4-Octoxybiphenylsäure-4-trimethylsilylethynylphenolester und ein Tropfen Zinntetrachlorid gegeben. Nach einer Stunde wird festes Natriumcarbonat zur Neutralisation zugefügt, nach 30 min Rühren filtriert und im Vakuum eingengt. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Toluol/Ethylacetat = 4/1 abgetrennt.



25 Ausbeute: 24%

Phasen und Umwandlungstemperaturen: K 148 S<sub>A</sub> 218 N•218,3 I

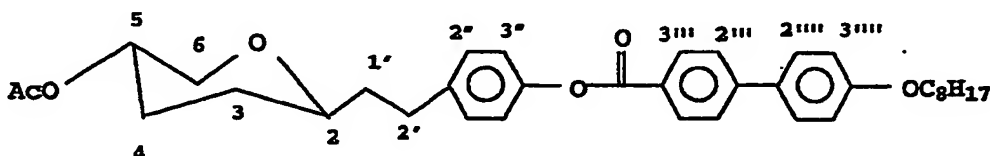
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,21 (d, 2H, H-3''', J = 8,14 Hz); 7,68 (d, 2H, H-2''', J = 8,14 Hz); 7,54–7,50 (m, 2H, H-2'''); 7,21 (d, 2H, H-2'', J = 8,65 Hz); 7,12 (d, 2H, H-3'', J = 8,65 Hz); 7,00 (d, 2H, H-3''', J = 8,64 Hz); 6,16–6,08 (m, 1H, H-3); 5,99 (mc, 1H, H-4); 5,18 (t, 1H, H-2, J = 2,54); 5,06 (mc, 1H, H-5); 4,07–4,03 (m, 1H, H-6a); 4,01 (t, 2H, –CH<sub>2</sub>O, J = 6,61 Hz); 3,96–3,92 (m, 1H, H-6b); 2,11 (s, 3H, Ac); 1,82 (mc, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O); 1,50–1,27 (m, 10H, Alkyl); 0,90 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 6,62 Hz).

## Beispiel 4

## 2-(4''''-Octoxybiphenylcarboxyphenylether)-5-acetoxy-3,4,5,6-tetrahydro-2H-pyran

10 mmol der Verbindung aus Bsp. 3 werden in 3 ml Ethanol und 9 ml Ethylacetat gelöst. Bei Raumtemperatur wird mit 5 ml Palladium/Kohle (10%) hydriert. Das Produkt wird säulenchromatographisch mit Toluol/Ethylacetat = 10/1 abgetrennt.

## 2-(4''''-Octoxybiphenylcarboxyphenylether)-5-acetoxytetrahydropyran (14)

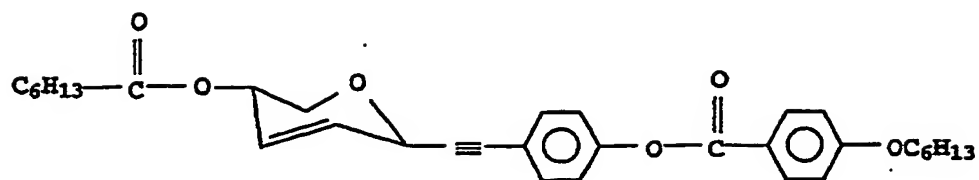


Phasen und Umwandlungstemperaturen: K ? S<sub>x</sub> 85 S<sub>c</sub> 138,8 S<sub>a</sub> 174,3 I

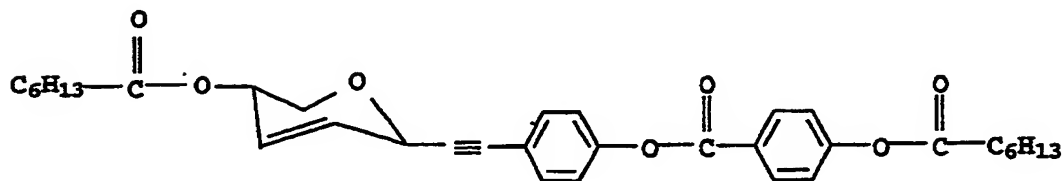
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8,22 (d, 2H, H-3'', J = 8,14 Hz); 7,68 (d, 2H, H-2'', J = 8,14 Hz); 7,59 (d, 2H, H-2'', J = 8,65 Hz); 7,23 (d, 2H, H-4, J = 8,65 Hz); 7,13 (d, 2H, H-5, J = 8,65 Hz); 7,00 (d, 2H, H-3'', J = 8,64 Hz); 4,78 (mc, 1H, H-5); 4,07–4,04 (m, 1H, H-6a); 4,02 (t, 2H, CH<sub>2</sub>O, J = 6,61 Hz); 3,23 (mc, 1H, H-6b); 2,73–2,65 (m, 1H, H-4a); 2,14 (mc, 1H, H-3a); 2,04 (s, 3H, Ac); 1,82 (t, 2H–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, J = 7,38 Hz); 1,73 (mc, 1H, H-2'); 1,51–1,24 (m, 13H, H-3b, H-4b, H-1', Alkyl); 0,90 (t, 3H, –CH<sub>3</sub>, J = 6,62 Hz).

Analog Bsp. 1 können hergestellt werden:

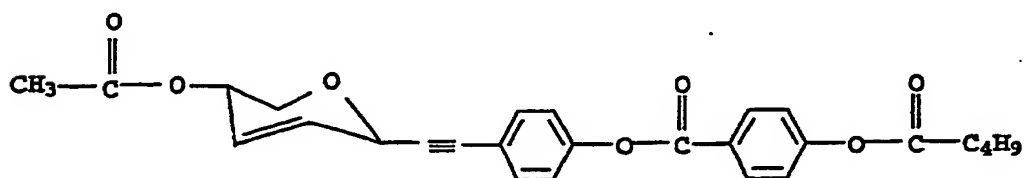
Beispiel 5



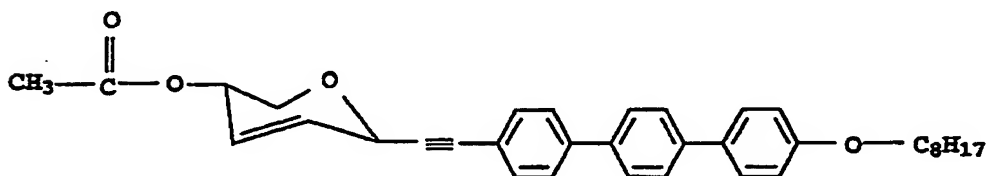
Beispiel 6



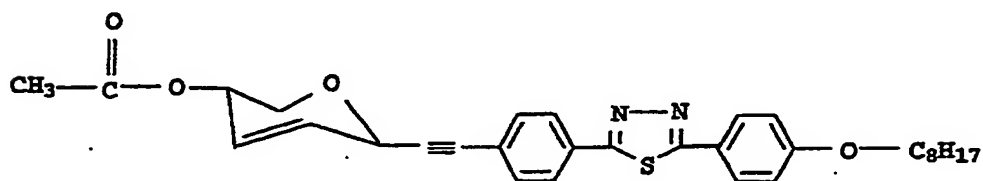
Beispiel 7



Beispiel 8



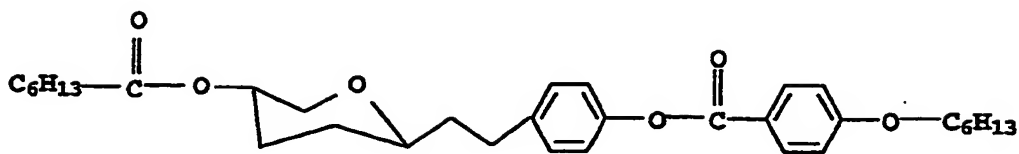
Beispiel 9



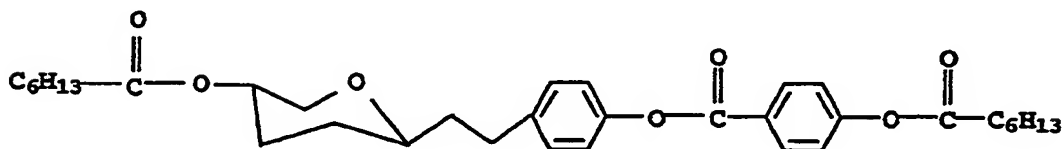
Analog Beispiel 2 können auch die Verbindungen der Beispiele 10—14 hergestellt werden:



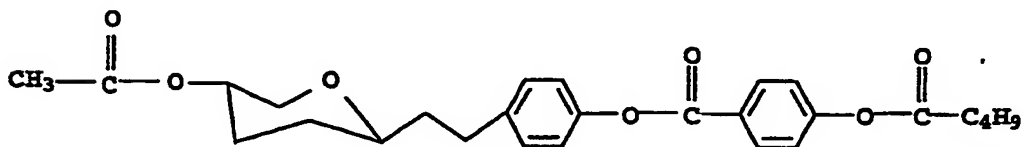
## Beispiel 10



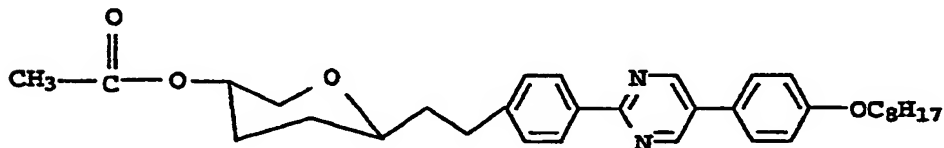
## Beispiel 11



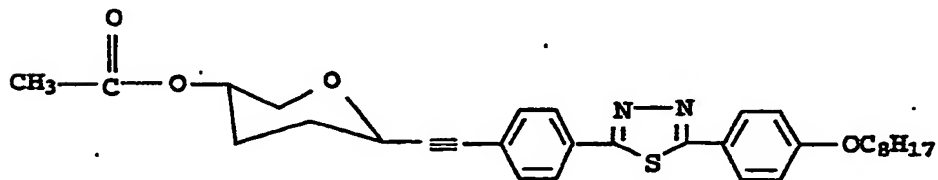
## Beispiel 12



## Beispiel 13

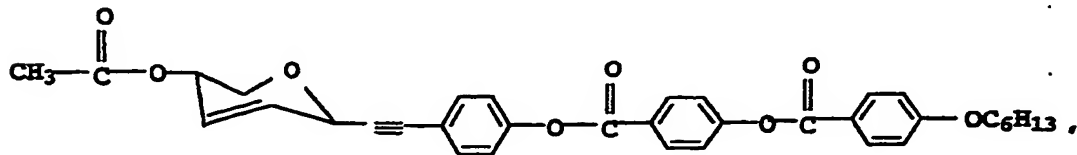


## Beispiel 14

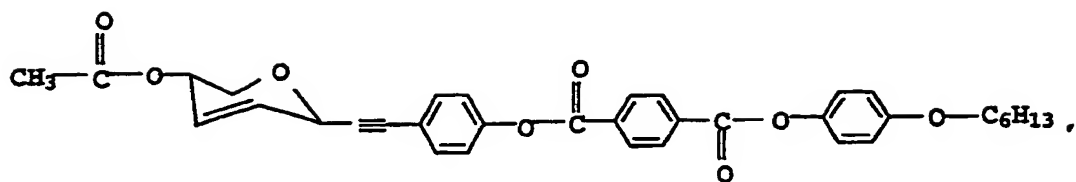


Analog Beispiel 3 können die Verbindungen der Beispiele 15—19 hergestellt werden.

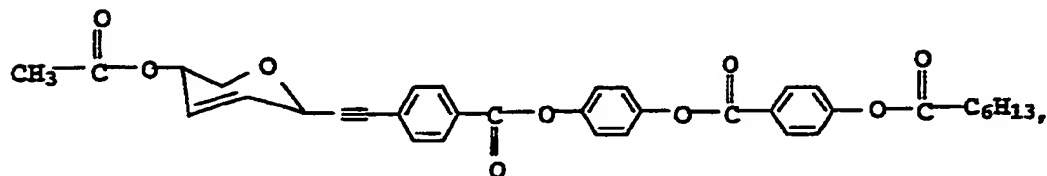
## Beispiel 15



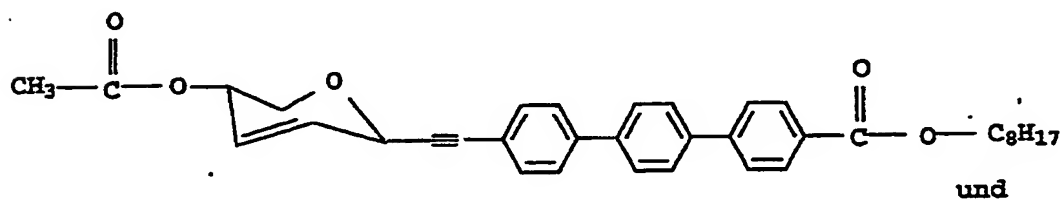
Beispiel 16



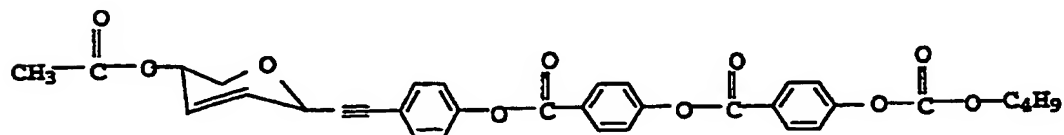
Beispiel 17



Beispiel 18

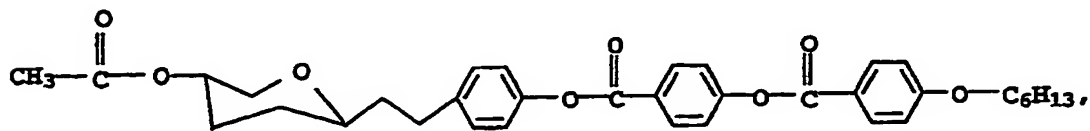


Beispiel 19

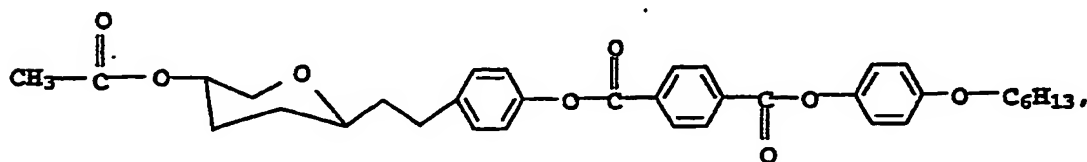


Analog Beispiel 4 können auch Beispiele 20—24 hergestellt werden.

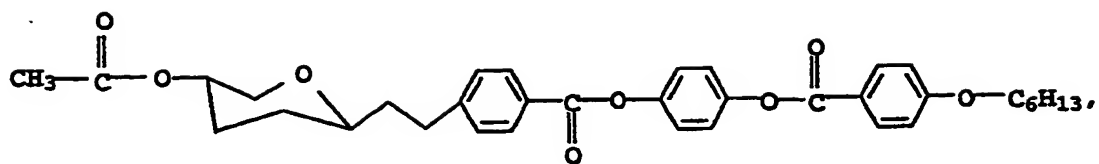
Beispiel 20



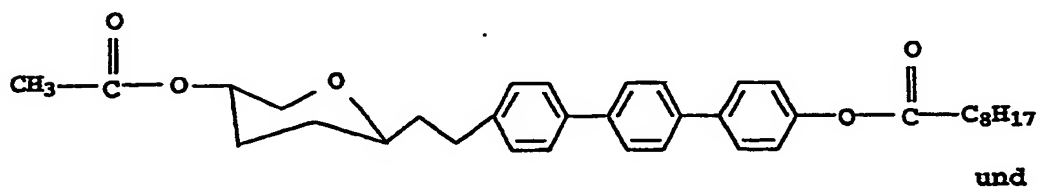
Beispiel 21



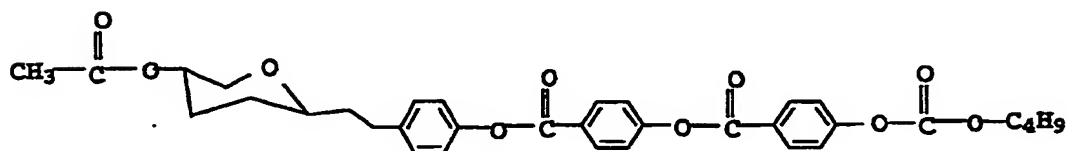
## Beispiel 22



## Beispiel 23

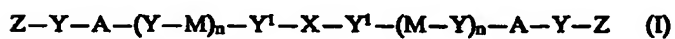


## Beispiel 24

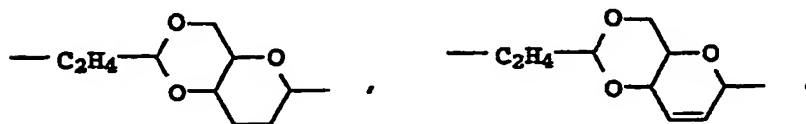


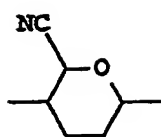
## Patentansprüche

## 1. Verbindungen der allgemeinen Formel I

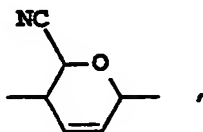


in der die Reste  
A unabhängig voneinander Spacer,  
n 1, 2 oder 3,  
X ein Rest der Formel





oder



5

die Reste

Y<sup>1</sup> unabhängig voneinander O, OCO, OCOO oder eine direkte Bindung, die Reste

Y unabhängig voneinander O, S, CO, COO, OCO, OCOO, CONR, NRCO oder eine direkte Bindung

10

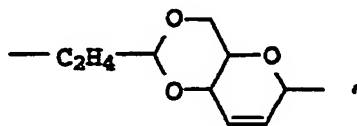
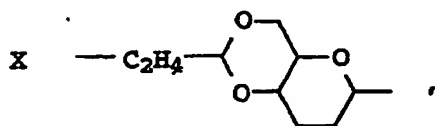
R Wasserstoff oder C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>-Alkyl, die Reste

M unabhängig voneinander ein gegebenenfalls durch Chlor, Brom, Fluor, Iod, Cyan oder Methyl substituiertes, aliphatisches, aromatisches, heteroaliphatisches oder heteroaromatisches Ringsystem und die Reste

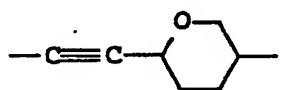
Z unabhängig voneinander Wasserstoff oder eine polymerisierbare Gruppe sind.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, bei denen

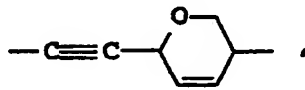
15



20



oder



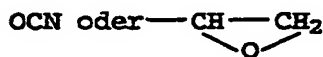
25

n 1 oder 2

M unabhängig voneinander ein aliphatisches oder aromatisches ein- oder mehrkerniges Ringsystem,

30

Z unabhängig voneinander Wasserstoff, Vinyl, Methylvinyl, Chlorvinyl, NCO,



35

und

Y eine direkte Bindung, O, COO, OCO oder OCOO sind.

3. Verwendung der Verbindungen gemäß Anspruch 1 als chirale Dotierstoffe für elektrooptische Anzeigenelemente oder für nematische oder cholesterische Flüssigkristalle zur Erzeugung farbig reflektierender Schichten oder zur Herstellung von flüssigkristallin cholesterisch geordneten Pigmenten.

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**